

PCT

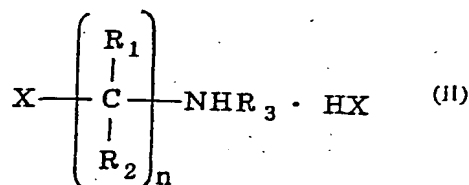
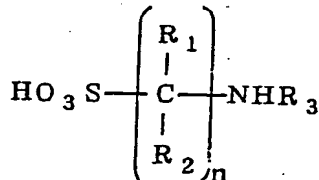
世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ³ C07C143/14	A1	(11) 国際公開番号 WO 84/ 00958 (43) 国際公開日 1984年3月15日 (15. 03. 84)
(21) 国際出願番号 PCT/JP83/00301 (22) 国際出願日 1983年9月7日 (07. 09. 83) (31) 優先権主張番号 特願昭57-155284 特願昭58-130160 (32) 優先日 1982年9月8日 (08. 09. 82) 1983年7月19日 (19. 07. 83) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 山本 勇 (YAMAMOTO, Isamu) [JP/JP] 〒249 神奈川県沼津市久木4-10-8 Kanagawa, (JP) 野口良昭 (NOGUCHI, Yoshiaki) [JP/JP] 〒247 神奈川県横浜市戸塚区中野町1071-2 Kanagawa, (JP) 岩崎晃三 (IWASAKI, Kouzou) 〒297 千葉県茂原市高師226-1 Chiba, (JP) 荒井研一 (ARAI, Kenichi) [JP/JP] 〒297 千葉県茂原市東郷2100 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 DE, FR (欧州特許), GB, US. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AMINOALKYLSULFONIC ACIDS

(54) 発明の名称 アミノアルキルスルホン酸類の製造法

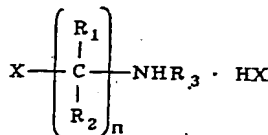


(57) Abstract

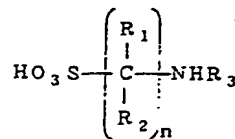
A process for producing in a high yield aminoalkylsulfonic acids represented by the formula (I) wherein R₁, R₂, and R₃ each represent hydrogen, C₁₋₃ alkyl or hydroxy-containing C₁₋₃ alkyl, X represents chlorine, bromine or iodine and n represents 2 or 3, which process comprises adding continuously or intermittently by portions over a certain period of time to a heated aqueous sulfite solution a alkylamine hydrohalide represented by the formula (II). The yield can be increased by conducting the reaction, after the addition of the alkylamine hydrohalide, in such a manner that the reaction temperature is stepwise raised in 2 to 5 steps in each of which the reaction time and the temperature-raising rate are set to 0.5 to 4 hours and 10 to 20°C/step, respectively.

(57) 要約

加熱した亜硫酸塩の水溶液に次記一般式



(式中、R₁, R₂ および R₃ は水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基または水酸基を有する炭素原子数1~3のアルキル基を示し、Xは塩素、臭素またはヨウ素原子を示し、nは2または3の整数を示す)で表わされるハロゲン化アルキルアミンを、ある期間にわたって少量ずつ連続して、もしくは断続して添加することにより反応させる次記一般式



で表わされるアミノアルキルスルホン酸を高収率で製造する方法が明

示してある。

ハロゲン化アルキルアミンの添加の後、反応温度を2~5段階にわけて、各段階毎の反応時間および昇温率をそれぞれ0.5~4時間および10~20°Cで段階的に昇温して反応させると、収率は更に高くなる。

Best Available Copy

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために
使用されるコード

AT	オーストリア	LI	リヒテンシュタイン
AU	オーストラリア	LK	スリランカ
BE	ベルギー	LU	ルクセンブルグ
BR	ブラジル	MC	モナコ
CF	中央アフリカ共和国	MG	マダガスカル
CG	コンゴ	MR	モーリタニア
CH	スイス	MT	マラウイ
CN	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノルウェー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SI	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国
KP	朝鮮民主主義人民共和国		

明 細 書

アミノアルキルスルホン酸類の製造法

技 術 分 野

本発明はアミノアルキルスルホン酸類を安価かつ高
5 収率で製造する方法に関する。

背 景 技 術

アミノアルキルスルホン酸類は医薬品、界面活性剤、
pH 緩衝剤等の中間原料として有用な化合物であり、
なかでも、2-アミノエチルスルホン酸はそのもの自
10 体解毒、疲労回復、滋養強壮等の薬理作用を有する極
めて有用な化合物である。

アミノアルキルスルホン酸類の製造法としては従来
次の様な方法が知られている。すなわち、

- ①エチレンイミンに亜硫酸ガスと水とを反応させる方
15 法（特公昭 40-23007、特公昭 47-16807）、
- ②塩化エチレンと亜硫酸ナトリウムとを反応させて2
-クロルエチルスルホン酸ナトリウムを製造し、これ
を加圧下に無水アンモニアまたは27%アンモニア水
と炭酸アンモニウムの混合液、あるいはアルキルアミ
20 ン類と加熱して反応させる方法（Ind. Eng. Chem., 39
906（1947））、
- ③ヒドロキシアルキルスルホン酸を加圧下にアンモ
ニアまたはアルキルアミンと反応させる方法（U.S.P.
1,932,907；U.S.P. 1,999,614）、
- 25 ④2,2-2置換チアゾリジンを過酸化水素で酸化す



る方法（特開昭 5 7 - 2 6 6 5 4 ）；

⑤ 2 - アミノエタノール硫酸エステルと亜硫酸ナトリウムを反応させる方法（J.Chem.Soc., 1943, 4）、

⑥ 2 - ハロゲンエチルアミンのハロゲン化水素塩と亜硫酸塩とを反応させる方法（Ind.Eng.Chem., 39 906 (1947) ; J.Am.Chem.Soc., 58 191 (1936)）。

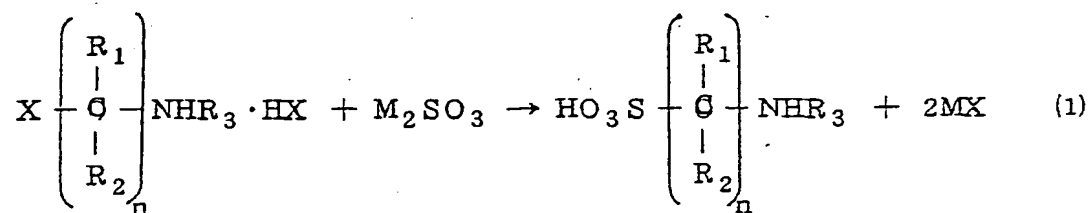
しかしながら、これらの従来法はいずれも次の様な重大な欠点を有していた。すなわち、方法①では、原料として極めて毒性が強く発ガン性もあり、かつ高価なエチレンジイミンおよび吸入すると胸痛、咳、呼吸困難を起す亜硫酸ガスを用いるため、安全上問題がある。そのうえ、この反応は極度の発熱反応であり、工業的生産にあたっては反応制御上にも大きな問題がある。方法②および③ではアンモニアまたはアルキルアミンを加圧下、加熱して反応させる必要があり、工業的に製造するには、装置が極めて高価になる欠点がある。方法④では取扱上危険性の大きい過酸化水素を用いる必要があり安全上問題がある。さらに副生するケトン類の回収、リサイクルが必要で操作が煩雑になる。方法⑤および⑥では、原料とする化合物がいずれも安全な化合物で、しかも取扱いが容易な利点はあるものの、なお次の様な問題が残っていた。すなわち、方法⑤では硫酸エステルと亜硫酸ナトリウムとの反応が極めて遅く、長時間の加熱が必要であるが、硫酸エステルそのものが加水分解を受けやすい化合物であるため、亜

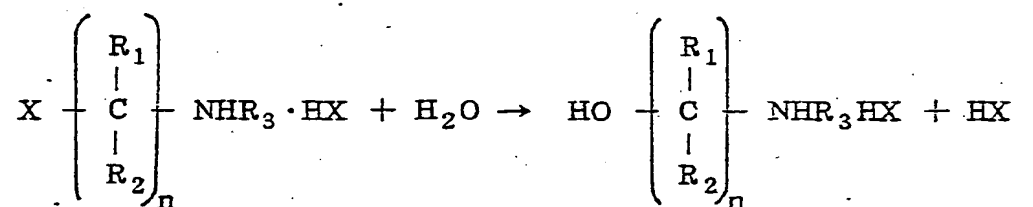
硫酸ナトリウムとの反応の際加水分解によるモノエタ
 ノールアミンの副生を避けられず、収率が極めて低い
 うえに副生したモノエタノールアミンの分離、回収等、
 種々問題があつた。方法⑥では 2-ブロムエチルアミ
 ンでは収率 80% と比較的高い収率ではあるものの、
 工業化するにはなお不十分であり、さらに収率を高く
 するには大過剰の亜硫酸塩を必要とし、その分離、回
 収が問題であつた。また、2-クロルエチルアミンの
 場合は方法⑤の場合よりもさらに低い収率であり、そ
 のまゝでは工業的製法とは言えなかつた。

以上記述したように、従来法では使用する原料自体
 に重大な欠点があるか、または原料が安全な物質の場
 合は収率が低いか、後処理に問題が多くいづれも満足
 すべき方法とは言えなかつた。

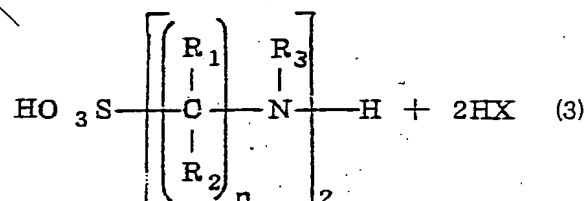
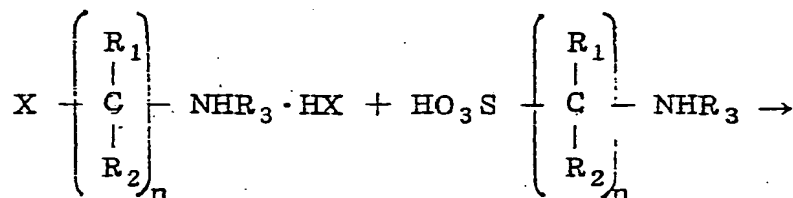
本発明者らは、原料が極めて安全で、かつ取扱い易
 い方法⑥について、工業的に実施できる方法とするこ
 とを目的に詳細に検討した。

その結果、亜硫酸塩とハロゲン化アルキルアミン類
 との反応系では、下記の反応式で示す三種の反応が起
 つていることを見出した。





(2)



(上記反応式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 、 n および M は、後記する一般式(I)および(II)の場合と同じ意味を表わす。)

- 15 先に記述した亜硫酸塩とハロゲン化アルキルアミンとを還流下で反応させる従来の方法では、反応式(1)の主反応のほかに、反応式(2)の加水分解反応が同時に起るため、目的化合物の収率低下が著しく、また、これまで知られていなかった反応式(3)の反応については、
- 20 反応式(1)で生成したアミノアルキルスルホン酸に対し、高温下に大過剰のハロゲン化アルキルアミンが存在するという極めて反応が起り易い条件下にあるため、更に収率を低下させる原因となつていと推定された。
- 本発明者らは、前記反応式(2)および(3)で表わされる副
- 25 反応を抑制する方法について鋭意検討を行なつた結果、

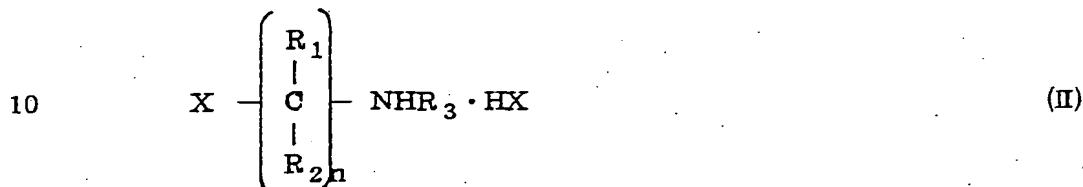
反応条件を選択することにより副反応の抑制が可能な
ことを見出し、本発明を完成するに至った。

発 明 の 開 示

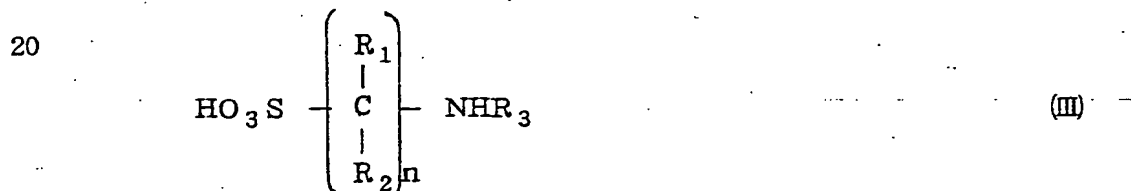
本発明は一般式(I)



(式中、Mはアルカリ金属またはアンモニウムを示す)
で表わされる亜硫酸塩の50℃以上に加熱した水溶液
に、一般式(II)



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子、炭素原子数1
～3のアルキル基または水酸基を有する炭素原子数1
～3のアルキル基を示し、互いに同一でも異つてもよ
15 い。 X は塩素、臭素またはヨウ素原子を示し、 n は2
または3の整数を示す)で表わされるハロゲン化アル
キルアミンを、ある期間にわたつて少量ずつ連続して
もしくは断続して添加することにより反応させること
を特徴とする一般式(III)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および n は一般式(II)の場合と同じ
意味を示す)で表わされるアミノアルキルスルホン酸
25 の製造法である。



本発明方法によれば、安全で、かつ取扱い易い物質を原料として、副反応を抑制しつつ高収率で目的とするアミノアルキルスルホン酸を製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明の方法で用いる亜硫酸塩としては、入手の容易な亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、または亜硫酸アンモニウムである。また、ハロゲン化アルキルアミンとしては、2-ハロゲノエチルアミン、N-メチル-2-ハロゲノエチルアミン、N-エチル-2-ハ
10 ロゲノエチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ハロゲノエチルアミン、N-プロピル-2-ハロゲノエチルアミン、3-ハロゲノプロピルアミン、N-メチル-3-ハロゲノプロピルアミン、2-ハ
15 ロゲノプロピルアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-ハロゲノプロピルアミン、1-メチル-2-ハ
20 ロゲノエチルアミン、2-ハロゲノブチルアミン等である。これらの化合物においてハロゲンは、塩素、臭素およびヨウ素のいずれであつてもよい。これらの化合物は公知の方法、すなわち、①アルカノールアミンに塩化チオニルを反応させる方法 (Ger. Offen. 2701215 (1978))、②アルカノールアミンにハロゲン化水素酸を作用させる方法等により容易に製造出来る。

本発明によるアミノアルキルスルホン酸の製造法は次の様に進める。亜硫酸塩の水溶液を加熱しておき、
25 これにハロゲン化アルキルアミンをそのまま、また



は水溶液として、ある期間にわたつて少量ずつ連続して、もしくは断続して添加（以下これを分割添加と称す）し、その後同一温度で一定時間加熱攪拌して、あるいは段階的に昇温して反応を完結させる。

- 5 ハロゲン化アルキルアミン類のハロゲン化水素塩は、吸湿性のものが多いため、水溶液として添加する方が操作上容易である。

- 10 亜硫酸塩の水溶液濃度は10%から飽和までの濃度が好ましい。10%以下の濃度でも反応は十分に進行するが、工業的に製造する場合反応装置が大型となり経済的でない。亜硫酸塩を飽和以上に加えてスラリー状態とするのは、飽和以下の濃度で十分な効果が得られるので必要でない。また、分割添加するハロゲン化アルキルアミンのハロゲン化水素塩の水溶液濃度は、
15 ハロゲン化水素塩として10%から飽和までが好ましい。10%以下でも反応にはさしつかえないが、工業的に生産する場合装置が大型となるため経済的でない。

- 20 本発明では前述の如くハロゲン化アルキルアミンを亜硫酸塩の水溶液に分割添加するのであるが、その添加速度は、平均して亜硫酸塩1モルに対して、ハロゲン化アルキルアミン0.1～1.0モル/hrが好ましい。添加時間は、添加時の温度、亜硫酸塩とハロゲン化アルキルアミンとの反応モル比によつて異り、温度の高い程、またモル比の大きい程短時間に出来るが通常30
25 分から10時間が好ましい。



1. 0 モル/hr を越える添加速度および 30 分未満の
時間での添加は、分割添加による十分な効果が得られ
ないので好ましくない。0.1 モル/hr 未満の添加速度
および 10 時間を越える時間での添加は、反応時間が
5 長くなる割にその効果がなく好ましくない。ハロゲン
化アルキルアミンを分割添加する際の亜硫酸塩水溶液
の温度は 50℃ から沸点まで、特に 50℃ ～ 60℃ が
好ましい。50℃ 未満でも反応は進行するが反応時間
が長くなり好ましくない。分割添加後の加熱は、50
10 ℃ から沸点までの任意の温度で一定時間同一温度に加
熱してもよいが、好ましくは段階的に昇温させて反応
させる方がよい。段階的昇温とは一定時間おきに所定
の温度巾だけ昇温し、一定時間その温度に保つ操作を
断続的に繰返すことであり、さらに詳しくは、ハロゲ
ン化アルキルアミンの分割添加時の温度から沸点まで
15 の範囲内で 2 ～ 5 回に分けて、0.5 ～ 4 時間おきに 10
～ 20℃ ずつ段階的に昇温する方法である。0.5 時間
より短い時間内に温度を上げることは通常の連続的な
昇温の場合と殆んど差がなく副反応によると思われる
20 原因のため収率が低下する。4 時間以上同一温度に保
つことは、反応時間が長くなり好ましくない。

加熱時間は温度によつて異なるが、30 分から 10 時
間が好ましく、段階的に反応温度を変える場合には、
1 時間から 10 時間が好ましい。30 分未満では、反
25 応が終了していないため低収率となり好ましくない。



10 時間を越えて加熱するのは、それ以下で十分な効果が得られるので必要ない。

反応に用いる亜硫酸塩はハロゲン化アルキルアミン
に対し1当量から3倍当量用いればよいが、段階的に
5 昇温を行う場合には1当量から1.5倍当量でよく、特
に1.05～1.25倍当量が好ましい。1当量未満では
過剰となるハロゲン化アルキルアミンの塩が好ましく
ない副反応を起すためと思われる原因により著しい収
率低下をきたす。3倍量を越えて用いるのはそれ以下
10 で十分な効果が得られるので必要ない。

反応終了後、反応液からアミノアルキルスルホン酸
類を単離する方法は既知である。たとえば反応液から
蒸留によつて水を除き、次に塩酸を加えてアミノアル
キルスルホン酸を溶解し、無機塩を濾別して除く。こ
15 のアミノアルキルスルホン酸を含む塩酸溶液を濃縮し、
これにエタノールを加えることによつて目的物を結晶
として析出させ、これを濾過によつて取り出すことが
出来る。

この様にして本発明の製造方法により、極めて安全
20 でかつ取扱い易く、しかも安価な原料のみを用いて高
収率でアミノアルキルスルホン酸を製造することが出
来る。

以下、実施例によつて本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

25 攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、N₂吹き込み口お



よび温度計を備えた 1 l の 5 つ口フラスコ中に亜硫酸アンモニウム 1 水和物 26.8 g (0.2 モル) と水 107.3 g を加え、N₂ 気流下、攪拌して溶解した。

さらに滴下ロートに 2-ヨードエチルアミンのヨウ化水素塩 59.76 g (0.2 モル) を水 239.04 g に溶解した溶液を入れた。フラスコ中の亜硫酸アンモニウム水溶液を 50℃ に加熱し、これに滴下ロートより 2-ヨードエチルアミンのヨウ化水素塩の水溶液を 9 時間で滴下した。滴下終了後同じく 50℃ で 9 時間攪拌を継続した。以上の反応はすべて N₂ 気流下でおこなった。

反応終了後減圧下に水を除去し、これに濃塩酸 120 ml 加え、生成したタウリンを溶解した。その後不溶な無機塩を濾過により除き、ろ液を 100 ml まで濃縮し、これにエタノール 100 ml を加えタウリンを結晶として生じさせた。これを濾過により単離した。

収量 23.3 g、収率 93%、IR、NMR は標準品と一致した。

元素分析 C₂H₇NO₃S としての

理論値 (%) C 19.19 H 5.64 N 11.19 S 25.62

実測値 (%) C 19.21 H 5.71 N 11.18 S 25.37

実施例 2

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、N₂ 吹き込み口および温度計を備えた 300 ml の 5 つ口フラスコに無水亜硫酸カリウム 47.5 g (0.3 モル) と水 47.5 g を



加え、 N_2 気流下、攪拌して溶解した。さらに滴下ロー
トに 2-プロモエチルアミンの臭化水素塩 4 1.0 g (0.2 モル) を水 4 1.0 g に溶解した溶液を入れた。

フラスコ中の亜硫酸カリウム水溶液を 70 °C に加熱
5 し、これに滴下ロートより 2-プロモエチルアミンの臭化水素塩の水溶液を 5 時間で滴下した。

滴下終了後 80 °C に昇温して 4 時間攪拌を継続した。
以上の反応はすべて N_2 気流下でおこなった。

反応終了後のタウリンの単離は実施例 1 と同様の方
10 法でおこなった。

収量 2 3.8 g、収率 9 5 %、IR、NMR は標準品と一致した。

元素分析 $C_2H_7NO_3S$ として

理論値 (%) C 19.19 H 5.64 N 11.19 S 25.62

15 実測値 (%) C 19.10 H 5.56 N 11.01 S 25.77

実施例 3

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、 N_2 吹き込み口および温度計を備えた 500 ml の 5 口フラスコに無水
亜硫酸ナトリウム 5 0.4 g (0.4 モル) と水 1 7 8.1
20 g を加え、 N_2 気流下、攪拌して溶解した。さらに滴下ロートに 2-クロルエチルアミンの塩化水素塩 2 3.2 g (0.2 モル) を水 5.8 g に溶解した溶液を入れた。

フラスコ中の亜硫酸ナトリウム溶液を水が還流する温度まで加熱し、これに滴下ロートより 2-クロルエ
25 チルアミンの塩化水素塩の水溶液を 40 分で滴下した。

滴下終了後同じく水の還流する温度で攪拌を40分間継続した。以上の反応はすべて N_2 気流下でおこなった。

反応終了後のタウリンの単離は実施例1と同様の方法でおこなった。

- 5 収量 24.3 g、収率 9.7%、IR、NMRは標準品と一致した。

元素分析 $C_2H_7NO_3S$ としての

理論値 (%) C 19.19 H 5.64 N 11.19 S 25.62

実測値 (%) C 19.15 H 5.56 N 11.03 S 25.70

10 実施例 4

- 攪拌機、還流冷却器、粉体投入用の口、 N_2 吹き込み口および温度計を備えた500 mlの5つ口フラスコに無水亜硫酸ナトリウム75.6 g (0.6モル)と水267.2 gを加え、 N_2 気流下、攪拌して溶解した。この溶液を
15 80℃に加熱し、これに2-クロルエチルアミンの塩化水素塩23.2 g (0.2モル)を3時間で分割添加した。添加終了後同温にて3時間攪拌を継続した。以上の反応はすべて N_2 気流下でおこなった。

- 20 反応終了後のタウリンの単離は実施例1と同様の方法でおこなった。

収量 24.0 g、収率 9.6%、IR、NMRは標準品と一致した。

元素分析 $C_2H_7NO_3S$ としての

理論値 (%) C 19.19 H 5.64 N 11.19 S 25.62

- 25 実測値 (%) C 19.25 H 5.74 N 11.01 S 25.82



実施例 5

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器およびN₂吹込み口を備えた500 mlの5つ口フラスコに無水亜硫酸ナトリウム50.4 g (0.4 モル)と水178 gを入れ、N₂気流下で攪拌し溶解した。

滴下ロートに2-クロルエチルアミンの塩化水素塩の80%水溶液55.1 g (0.38 モル)を入れた。

フラスコ中の亜硫酸ナトリウム溶液を55℃に加熱し、この温度で、滴下ロートより2-クロルエチルアミンの塩化水素塩の水溶液を4時間で滴下した。滴下速度は平均して、亜硫酸ナトリウム1モルに対して、2-クロルエチルアミンの塩化水素塩0.24 モル/hrであつた。

滴下後、55℃で1時間攪拌を続けた後、加熱を強め、65℃で2時間、80℃で2時間、90℃で2時間、沸点(105℃)で1時間反応を行わせた。以上の反応は全てN₂気流下で行つた。

反応終了後、減圧下で水を除去した後、これに濃塩酸150 mlを加え、生成したタウリンを溶解した。

不溶の無機塩を濾別し、更に無機塩を濃塩酸で5回(塩酸量は1回当り、20~25 ml)洗浄した。濾液と洗液を一緒にし減圧下に約100 mlまで濃縮し、エタノール100 mlを加えてタウリンを析出させた。濾過してタウリンを単離し、減圧下に乾燥した。

収量46.6 g、収率98.1%、IRおよびNMRは標



準品と一致した。

このものの元素分析の結果は次の通りであつた。

元素分析 $C_2H_7NO_3S$ として、

		C	H	N	S
5	理論値 (%)	19.19	5.64	11.19	25.62
	実測値 (%)	19.28	5.81	11.06	25.41

実施例 6

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器および N_2 吹込み口を備えた300 mlの5つ口フラスコに無水亜硫酸カリウム34.8 g (0.22モル)と水35 gを入れ、 N_2 気流下に攪拌して溶解した。さらに滴下ロートに50%の2-ブロムエチルアミンの臭化水素塩の水溶液82 g (0.2モル)を入れた。

亜硫酸カリウム水溶液を55℃に加熱し、この温度で、滴下ロートから2-ブロムエチルアミンの水溶液を5時間で滴下した。滴下速度は平均して亜硫酸カリウム1モルに対して0.18モル/hrであつた。

滴下終了後、加熱を強めて、65℃で2時間、80℃で2時間、90℃で1時間反応を行つた。以上の反応は全て N_2 気流中で行つた。

反応終了後、実施例5と同様の後処理を行い、タウリンを得た。

収量24.6 g、収率98.2%、このもののIR、NMRはタウリンの標準品と一致し、また元素分析結果は次の通りであつた。



元素分析 $C_2H_7NO_3S$ として

	C	H	N	S
理論値 (%)	19.19	5.64	11.19	25.62
実測値 (%)	19.23	5.74	11.15	25.38

5 実施例 7

攪拌機、温度計、還流冷却器、粉体投入口および N_2 吹込み口を備えた 300 ml の 5 つ口フラスコに 20 % 亜硫酸ナトリウム水溶液 132.3 g (0.21 モル) を入れ、 N_2 気流下に 55 °C に加熱した。この液に 2-クロルエチルアミンの塩化水素塩 23.2 g (0.2 モル) を
10 2 時間で分割添加した。添加速度は平均して亜硫酸ナトリウム 1 モル当り 0.48 モル/hr であった。添加後 70 °C で 2 時間、85 °C で 2 時間、100 °C で 1 時間反応を行つた。反応後、実施例 5 と同様の後処理を行
15 い、タウリンを得た。このものの IR、NMR は標準品と一致した。

収量 24.4 g、収率 97.6 %

元素分析 $C_2H_7NO_3S$ として

	C	H	N	S
理論値 (%)	19.19	5.64	11.19	25.62
実測値 (%)	19.28	5.78	11.24	25.51

実施例 8 ~ 13

実施例 5 と同様の装置を用い、表 - 1 に示した原料を用い表 - 1 の条件で反応を行つた。

25 反応後、実施例 5 と同様の後処理を行い表 - 1 の結

果を得た。

なお得られた製品は IR および NMR で同定した。

表 - 1

5	実施例	実施例 8	実施例 9
	亜硫酸塩水溶液	亜硫酸アンモニウム- 水和物 26.8g (0.20モル) 水 107g	無水亜硫酸カリウム 38.0g (0.24モル) 水 57g
10	ハロゲン化アルキル アミン水溶液	2-ヨードエチルアミノウ化 水素塩 59.8g (0.20モル) 水 239g	N-メチル-2-クロロエチルアミ ン塩化水素塩 26.0g (0.20モル) 水 60g
	添 加	温度 時間 hr 速度 (亜硫酸塩 1モル当り)	50°C 9hr 0.11モル/hr
15	反応条件	70°C×2hr 90°C×1hr	55°C 3hr 0.28モル/hr
	製 品	タウリン	N-メチルタウリン
	収量 (収率)	24.1g (96.4%)	27.2g (97.7%)
20	元 素 分 析	理論値 分析値	理論値 分析値
	C %	19.19 19.32	25.89 25.73
	H %	5.64 5.81	6.52 6.47
	N %	11.19 11.13	10.06 10.18
	S %	25.62 25.57	23.04 23.15

表 - 1

実施例		実施例 10	実施例 11
亜硫酸塩水溶液		無水亜硫酸ナトリウム 31.5 g (0.25モル) 水 250 g	無水亜硫酸ナトリウム 27.7 g (0.22モル) 水 160 g
ハロゲン化アルキル アミン水溶液		3-クロロプロピルアミン 塩化水素塩 26.0 g (0.20モル) 水 8 g	2-クロロブチルアミン 塩化水素塩 28.8 g (0.20モル) 水 28 g
添 加	温 度	50°C	60°C
	時間 hr	4 hr	1 hr
	速度 (亜硫酸塩 1モル当り)	0.20モル/hr	0.91モル/hr
反 応 条 件		65°C × 1 hr 75°C × 2 hr 85°C × 1 hr 95°C × 0.5 hr 105°C × 0.5 hr	80°C × 2 hr 95°C × 3 hr
製 品		3-アミノプロピンスルホン酸	β-エチルタウリン
収 量 (収 率)		26.9 g (96.6%)	29.7 g (96.9%)
元 素 分 析		理論値 分析値	理論値 分析値
C %		25.89 25.94	31.36 31.22
H %		6.52 6.59	7.24 7.17
N %		10.06 10.17	9.14 9.06
S %		23.04 23.11	20.93 20.81

表 - 1

実施例		実施例 1 2	実施例 1 3
亜硫酸塩水溶液		無水亜硫酸ナトリウム 37.8 g (0.30 モル) 水 172 g	無水亜硫酸ナトリウム 26.5 g (0.21 モル) 水 94 g
ハロゲン化アルキル アミン水溶液		N-(2-ヒドロキシエチル) -2-クロルエチルアミン塩 化水素塩 32.0 g (0.20 モル) 水 20 g	2-クロルプロピルアミン 塩化水素塩 26.0 g (0.20 モル) 水 26 g
添 加	温 度	60℃	55℃
	時間 hr	2 hr	2 hr
添 加	速度(亜硫酸塩 1モル当り)	0.33 モル/hr	0.48 モル/hr
	速度(亜硫酸塩 1モル当り)	0.33 モル/hr	0.48 モル/hr
反応条件		75℃×0.5 hr 90℃×0.5 hr 100℃×0.5 hr	75℃×2 hr 95℃×1 hr
製 品		N-(2-ヒドロキシエチル) -2-アミノエタンスルホン酸	β-メチルタウリン
収 量 (収 率)		32.4 g (95.7%)	27.0 g (97.0%)
元 素 分 析		理論値 分析値	理論値 分析値
C %		28.40 28.33	25.89 25.81
H %		6.55 6.71	6.52 6.65
N %		8.28 8.36	10.06 10.13
S %		18.95 19.07	23.04 22.97

比較例

攪拌機、温度計、還流冷却器、および N_2 吹き込み口を備えた500 mlの4つ口フラスコに無水亜硫酸ナトリウム50.4 g (0.4 モル)と水178 gを加え、 N_2 5 気流下で攪拌し溶解した。この溶液に2-クロルエチルアミンの塩化水素塩50%水溶液46.4 g (0.2 モル)を加えた。油浴で加熱し、還流下に8時間反応を行つた。

反応終了後、実施例1と同様に後処理を行い、タウリンを得た。10

収量18.4 g、収率73.6%であり、このもののIR、NMRは標準品と一致した。また、このものの元素分析値は次の通りであつた。

元素分析 $C_2H_7NO_3S$ として

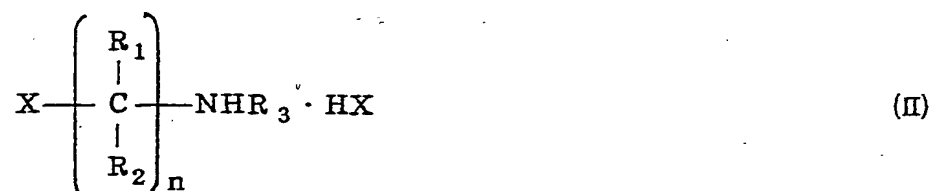
15		C	H	N	S
	理論値 (%)	19.19	5.64	11.19	25.62
	分析値 (%)	19.28	5.76	11.05	25.37

請 求 の 範 囲

1. 一般式(I)



(式中、Mはアルカリ金属またはアンモニウムを示す)で表わされる亜硫酸塩の50℃以上に加熱した水溶液に、一般式(II)

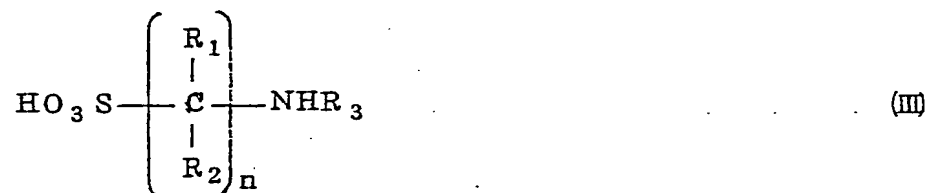


10

(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基または水酸基を有する炭素原子数1～3のアルキル基を示し、互いに同一でも異つてもよい。 X は塩素、臭素またはヨウ素原子を示し、 n は2または3の整数を示す)で表わされるハロゲン化アルキルアミンを、ある期間にわたつて少量ずつ連続してもしくは断続して添加することにより反応させることを特徴とする一般式(III)

15

20



25

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および n は一般式(II)の場合と同じ意味を示す)で表わされるアミノアルキルスルホン酸の製造法。



2. ハロゲン化アルキルアミンの該添加の後、反応温度を段階的に昇温して反応させる特許請求の範囲第1項記載の製造法。
3. 亜硫酸塩水溶液の該加熱温度が50～60℃であり、ハロゲン化アルキルアミンの該添加が、亜硫酸塩1モル当り平均して毎時0.1～1モルの速度であり、該添加の後の反応温度の該段階的昇温が、2～5段階、各段階毎の反応時間および昇温幅がそれぞれ0.5～4時間および10～20℃であり、且最終段階の反応温度が反応系の沸点以下である特許請求の範囲第2項記載の製造法。
4. 反応させる該亜硫酸塩対該ハロゲン化アルキルアミンのモル比が1.0～3.0対1.0である特許請求の範囲第1項記載の製造法。
5. 反応させる該亜硫酸塩対該ハロゲン化アルキルアミンのモル比が1.0～1.5対1.0である特許請求の範囲第2項記載の製造法。
6. 該亜硫酸塩が亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウムまたは亜硫酸アンモニウムである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。
7. 該ハロゲン化アルキルアミンが2-クロルエチルアミン、2-ブロムエチルアミン、2-ヨードエチルアミン、N-メチル-2-クロルエチルアミン、3-クロルプロピルアミン、2-クロルブチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-クロルエ

チルアミンまたは 2 - クロルプロピルアミンである
特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の製造法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. **PCT/JP83/00301**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ³ C07C 143/14		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
I P C	C07C 143/14	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁶		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁹ Special categories of cited documents: ¹⁸</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
November 11, 1983 (11. 11. 83)	November 21, 1983 (21. 11. 83)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int.cl ³ C07C 143/14		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C07C 143/14	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の ※ カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
11.11.83	21.11.83	
国際調査機関	権限のある職員	4 H 6 6 7
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 三 輪 昭 次	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.